Über Magnesiumoxychlorid und seine Beziehung zu Sorels Magnesiazement.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur)

genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Otto Lahrmann.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1910.

Druck von R. Oldenbourg in München.
1910.

Über Magnesiumoxychlorid und seine Beziehung zu Sorels Magnesiazement.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur)

genehmigte

DISSERTATION.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Otto Lahrmann.**

ACAD. LAND. NAT. BIBL.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1910.

Druck von R. Oldenbourg in München.
1910.

Meiner lieben Mutter.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

I. Über Magnesiumchlorid 11

1. Bisherige Arbeiten 11

2. Neue Auswaschmethode 14

3. Darstellung nach Andrés Methode 16

4. Darstellung nach Davis 18

5. Darstellung nach Krause 24

6. Zusammenfassung 25

II. Nachweis des Magnesiumoxychlorids im Sorelzement 27

Vorliegende Arbeit wurde begonnen im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München und beendet im chemischen Laboratorium des Staates Hamburg in Hamburg.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. G. Schultz in München für die Anregung zu dieser Arbeit und den mir bei ihrer Ausführung gütigst erteilten Rat sowie Herrn Direktor Professor Dr. M. Dennstedt in Hamburg für das derselben entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0076

Einleitung.

Mit dem Worte Zement[1]) bezeichnet man eine Mörtelart, welche die Eigenschaft besitzt, nicht nur an der Luft sondern auch unter Wasser zu erhärten bzw. durch letzteres nicht zersetzt zu werden; dieser Begriff liegt in dem anderen Namen hydraulischer Mörtel mehr ausgeprägt. In diesem engeren Sinne genommen, kommt der Name Zement nur den als Puzzuolan-, Roman- und Portlandzement näher unterschiedenen Mörteln zu. Der Begriff des Erhärtenden, Bindenden, der auch in fremden Sprachen mit dem Namen Zement verknüpft ist, hat dazu geführt, auch andere plastische Gemenge mit demselben zu belegen, obgleich sie ihrer Zusammensetzung nach mit dem eigentlichen Zement nichts gemein haben. Am bekanntesten ist wohl von diesen kieselsäurefreien Zementen der im Jahre 1867 von Sorel erfundene Magnesiazement. Derselbe wurde von seinem Erfinder in der Weise hergestellt, dafs gebrannte Magnesia[2]) mit einer Lösung von Magnesiumchlorid[3]) angeteigt wurde. Die

[1]) Von lat. caementum, Mauerstein.

[2]) Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 2, 447, schwach gebrannte Magnesia. — Dammer, Handb. d. anorg. Ch. 2, 2, 419, stark geglühte Magnesia. — Ladenburg, Handwörterb. d. Ch. 7, 10, frisch gebrannte Magnesia. — Bender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 932, käufliche Magnesia usta im Hesseschen Tiegel dem Feuer eines gewöhnlichen Steinkohlenofens ausgesetzt. — Schmeil, Ber. 25, 229, gebrannter Magnesit. — Sorel, Dingl. polytechn. Journal 185, 292 (1867), gebrannte Magnesia. — Comptes rend. 65, 102, magnésie.

[3]) Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 2, 447, Chlormagnesiumlösung von 15—30° Bé. — Ladenburg, Handwb. d. Ch. 7, 10, Chlormagnesiumlösung vom spez. Gew. 1,16—1,26. — Dammer, Handb. d. anorg. Ch. 2, 2, 419,

entstehende weiche plastische Masse erhärtet zu einem sehr festen weifsen Stein. Dieses ist die gebräuchlichste Herstellungsart. Ein anderer Weg, den Zement darzustellen, besteht darin, dafs man wässerige oder gasförmige Salzsäure auf gebrannten Magnesit einwirken läfst[1]); auch durch Erhitzen[2]) von Magnesiumchlorid und teilweises Austreiben des Wassers und der Salzsäure kann der Zement hergestellt werden. Die technische Bedeutung dieses Mörtels beruht auf der Eigenschaft desselben, bis zum Zwanzigfachen des Gewichtes mit anderen Materialien versetzt, noch die Bindefähigkeit beizubehalten. Als Füllmittel bzw. Zusatz kommt neben Sand, Schmirgel, Kalkstein, phosphorsaurem Kalk auch organisches Material zur Anwendung; so ist z. B. der in neuerer Zeit viel verwendete Xylolith oder Holzstein ein Sorelzement, der als Füllmasse Holzfaser enthält. Durch Beimengung verschiedener Farben kann der Zement alle möglichen Färbungen erhalten. Verwendung findet der Sorelzement nur zu Innenbauten, da er durch die Atmosphärilien zerstört wird. In Berührung mit Wasser zerfällt er nämlich, indem das letztere Magnesiumchlorid löst und damit der Zusammenhang der Masse verloren geht. Sorel behauptete allerdings[3]), sein Zement würde der Einwirkung des Wassers widerstehen, die Erfahrung hat aber gezeigt, dafs dies nicht der Fall ist[4]). Eine andere unangenehme Eigenschaft, die manche Magnesiazementmischungen zeigen, ist

---

konz. Lösung von Magnesiumchlorid. — Schwarz, Jahresber. d. Ch. 1867, 95, konz. Lösung von Chlormagnesium spez. Gew. 1,16—1,26. — Schmeil, Ber. 25, 229, Chlormagnesiumlösung, natriumchlorid- und kaliumchloridhaltig. — Weber, Chem. Ind. 1891, 490, 80proz. Lösung $MgCl_2$ aq. — Lyte und Tatters, Chem. Zentralbl. 1891, 2, 240, wasserfreies Magnesiumchlorid oder gepulvertes Ammonium-Magnesiumchlorid.

[1]) Kunis, Dingl. polyt. Journ. 7, 233, 173; Töpfer- u. Ziegelei-Ztg. 1879, Nr. 29, 154; Tonind.-Ztg. 1879, Nr. 21, 187; Wagners Jahresber. 1879, 670.

[2]) Tonindustr.-Ztg. 1904, 2, 1508; Chem. Zentralbl. 187 (1906); Zeitschr. f. angew. Ch. 1907, 415; Wagners Jahresber. d. chem. Technol. 1904, 1, 477; Chemiker-Zeitung 1904, 1001.

[3]) Comptes rendus 65, 102 s. a. Bender B. 3, 1870, 932.

[4]) C. O. Weber, Journal of soc. of chemical Industry 1891, 111; Tonindustrie-Ztg. 1891, 19, 341; Techn. chem. Jahrb. 1891/92, 100; Chem. Ind. 1891, 490. — Schott, Jahresber. d. Ch. 1891, 2685.

die geringe Volumbeständigkeit[1]). Durch eine grofse Anzahl Patente hat man versucht, diesen Übelstand abzustellen[2]).

Ebenso wie bei den eigentlichen Zementen ist auch bei dem Magnesiazement der Erhärtungsvorgang noch nicht eindeutig aufgeklärt. Die meisten Autoren nehmen in ihm das Vorhandensein eines Magnesiumoxychloridhydrates an und diesem wird auch die Funktion des Bindens beim Erhärten der Mörtelmassen zugeschrieben.

Man findet in der chemischen Literatur für dieses Magnesiumoxychlorid, welches als ein in feinsten mikroskopischen Nadeln kristallisierender Körper beschrieben wird, drei verschiedene Formeln angegeben, als Folge der stark differierenden Analysenresultate, die bis jetzt darüber vorliegen. Da die zu den Analysen verwendete Substanz jedesmal auf einem anderen Wege erhalten worden war, glaubte man an die Existenz verschiedener wohl charakterisierter Verbindungen der Magnesia mit Magnesiumchlorid und Wasser. Die älteren Handbücher[3]) führen sie der Reihe nach kritiklos auf; erst in neuerer Zeit zweifelte man[4]) an der Individualität der einzelnen Körper.

Es schien mir von Interesse, über den tatsächlichen Verhalt Klarheit zu schaffen, namentlich wegen des Zusammenhanges, welcher zwischen diesen Verbindungen und Sorels Magnesiazement bestehen sollte. Mir ist es nun gelungen:

1. die Zusammensetzung des kristallisierten Magnesiumoxychlorydes einheitlich festzustellen und
2. dessen Vorhandensein im Sorelzement auf mikroskopischem Wege nachzuweisen.

I. Über Magnesiumoxychlorid.

1. Bisherige Arbeiten.

Es existieren für das Magnesiumoxychlorid ebensoviele Formeln als Abhandlungen darüber erschienen sind. Jeder

[1]) Tonind.-Ztg. 1906, 2, 1334.

[2]) Berichte 26, R. 12; Chem. Ind. 1902, 106; Chem.-Ztg. 1902, 32; Wagners Jahresber. 1902, 1, 484; Tonind.-Ztg. 1902, 1, 844 und 1904, 2, 1509 u. a. a. O.

[3]) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie II, 429. — Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 2, 2, 419.

[4]) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie 1905, 2, 252 (Dowson).

Forscher, der die Verbindung bis jetzt untersucht hat, fand bei der Analyse eine andere prozentische Zusammensetzung. Die Analysenresultate differieren beträchtlich, und da die verwendete Substanz jedesmal nach einer anderen Darstellungsmethode gewonnen wurde, glaubte man auch zu verschiedenen Körpern gekommen zu sein.

Die erste Formel für ein solches basisches Magnesiumchloridhydrat stammt von C. Bender[1]) und soll sich speziell auf die im Sorelschen Magnesiazement vorhandene Verbindung beziehen. Durch Analyse des sechs Monate lang an der Luft erhärteten Zementes fand er nach Abzug der Werte für kohlensaure Magnesia folgende prozentische Zusammensetzung der hypothetischen Verbindung

	I	II
$MgCl_2$	16,52	15,88
MgO	31,89	32,52
H_2O	51,58	51,58

woraus sich die Formel ergibt

$$MgCl_2 \cdot 5\ MgO \cdot 17\ H_2O.$$

J. W. C. Davis[2]) stellte für ein Magnesiumoxychlorid, das sich aus Magnesiamixtur bei längerem Stehen in feinen Kristallnädelchen abscheidet, eine der obigen sehr ähnliche Formel auf. Den mit wenig Wasser ausgewaschenen Niederschlag fand er folgendermafsen zusammengesetzt:

$MgCl_2$	17,36
MgO	38,10
H_2O	43,45

Hieraus berechnet sich folgende Formel

$$MgCl_2 \cdot 5\ MgO \cdot 13\ H_2O$$

O. Krause[3]) fand für die feinen Kristallnädelchen, die sich bei längerer Einwirkung einer Magnesiumchloridlösung auf gebrannte Magnesia bilden, folgende Analysenresultate

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3 (1870), 932; Annal. d. Ch. u. Pharm. 159, 341; Jahresber. d. Ch. 1870, 314; 1871, 283; 1872, 283; Wagners Jahresber. d. chem. Technol. 1870, 357; Zeitschr. f. Ch. 1870, 644; Chem. Zentralblatt 1870, 822.

[2]) Chemical News 25, 258 (3) 1872; Jahresber. d. Ch. 1872, 239.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 165, 38; Bull. de la soc. chim. de Paris 1873, 196, 250; Jahresber. 73, 257; Wagners Jahresb. 1873, 365; Chem. Zentralblatt 1873, 19, 47.

	I	II
MgO	58,74	58,81
Cl	9,62	9,67

Das Mittel aus diesen Zahlen entspricht der untenstehenden prozentischen Zusammensetzung

$MgCl_2$	12,72
MgO	53,55
H_2O	33,73

und der Formel

$$MgCl_2 \cdot 10\ MgO \cdot 14\ H_2O$$

G. André[1]) stellte für dieselben Kriställchen eine sehr einfach aussehende Formel auf, indem er von den Analysenresultaten der auf Papier getrockneten Substanz ausging. Seine Zahlen lauten:

	I	II
Cl	17,16	16,78
Mg	11,31 11,31 11,23	11,29

und entsprechen der Formel

$$MgCl_2 \cdot MgO \cdot 16\ H_2O$$

Der leichteren Übersichtlichkeit halber und zum Vergleich seien die vier verschiedenen Formeln hier noch einmal zusammengestellt.

Formel von

Bender . .	$MgCl_2 \cdot 5\ MgO \cdot 17\ H_2O$
Davis . . .	$MgCl_2 \cdot 5\ MgO \cdot 13\ H_2O$
Krause . .	$MgCl_2 \cdot 10\ MgO \cdot 18\ H_2O$
André . .	$MgCl_2 \cdot MgO \cdot 16\ H_2O$

Abgesehen von Bender, der seine Substanz nicht isoliert hat, beschreiben die übrigen drei Autoren ihre Analysensubstanz übereinstimmend als einen in mikroskopischen, farblosen Nadeln kristallisierenden Körper.

Davis sagt[2]): »Eine Flasche Chlorammonium und Chlor-

[1]) Comptes rendus 94, 144 (1882); Annal. de phys. et chimie 6, 3, 79 (1884).

[2]) Chemical News 25, 258 (3) 1872.

magnesium (überschüssiges Ammoniak enthaltend), als Laboratoriumreagens hergestellt, zeigte nach einigen Monaten ruhigen Stehens an der Innenwand einen Überzug von einem weifsen kristallinischen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop Bündel feiner farbloser Nadeln zeigte, die strahlenförmig angeordnet waren.« Krause spricht von »mikroskopischen Nadeln« und »nadelförmigen Kristallen«, während André bei seiner Darstellungsmethode sagt[1]): »Es setzt sich ein weifser Niederschlag ab, der anscheinend amorph ist, sich aber unter dem Mikroskop aus einer Menge kleiner, verwirrter Nadeln zusammengesetzt zeigt.« Auch das Verhalten der Substanz gegenüber der Einwirkung von Kohlensäure beim Behandeln mit Wasser und beim Glühen wird übereinstimmend beschrieben. So sagt Krause a. a. O.: »In feuchtem Zustande wurde mein Präparat, mit CO_2 behandelt, vollständig zersetzt, die Kristalle verschwanden und traten auch nicht wieder auf; dagegen in vollkommen trockenem Zustande hatte CO_2 durchaus keine Einwirkung, die Kristalle blieben ganz dieselben, auch war durch Behandeln mit HCl kein Aufbrausen zu bemerken.« Ähnlich äufsern sich die anderen Autoren bezüglich des Verhaltens beim Behandeln mit Wasser und beim Glühen des Körpers; die kristallisierte Struktur geht verloren und das zurückbleibende amorphe Pulver stellt hydratische Magnesia dar, die keine Chlorreaktion mehr gibt.

2. Neue Auswaschmethode.

Indem ich den Körper auf alle drei bisher angewendeten Darstellungsmethoden herstellte, überzeugte ich mich von dem vollkommen übereinstimmenden Aussehen und Verhalten der gewonnenen Produkte und suchte ihre Zusammensetzung fest-

[1]) Chemical News 25, 258 (3) 1872: »A bottle containing magnesium and ammonium chloride (with excess of ammonia) prepared for use as a laboratory reagent, was found after standing undisturbed for some months, to have become crusted on the inside with a white crystalline deposit, which under the microscope appeared as bunches of slender colourless needles, radiating from the contres of the tufts.

[2]) Comptes rendus 94, 144; Annal. de phys. et chim. 6, 3, 79: »Il se dépose un precipité blanc, d'apparence amorphe, mais présentant au microscope l'aspect d'une série de petites aiguilles enchevêtrées.«

zustellen. Zu dem Zwecke mufste die Analysensubstanz jedesmal der gleichen Auswaschmethode unterworfen werden; denn es stand zu vermuten, dafs durch den Umstand, dafs der Körper bisher entweder mit Wasser in kohlensäurehaltiger Atmosphäre oder mit demselben Agens bei Ausschlufs der Kohlensäure der Luft oder endlich gar nicht ausgewaschen worden war, die stark differierenden Angaben über seine Zusammensetzung bedingt waren. Als Auswaschmedium ist aber Wasser wegen seiner zerstörenden Wirkung auf die Verbindung nicht geeignet. Ich versuchte daher zuerst, das Präparat mit 96 proz. Alkohol zu behandeln, fand aber, dafs hier ebenfalls eine, wenn auch geringe, so doch merkliche Zersetzung des Körpers eintritt[1]). Bei Anwendung von absolutem Alkohol zum Entfernen des anhaftenden Magnesiumchlorides machte ich die Entdeckung, dafs man damit bei genügend langem Fortsetzen der Operation zu einem Punkte gelangt, wo im Filtrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden kann. Selbstverständlich mufs das Auswaschen bei vollkommenem Ausschlufs der atmosphärischen Kohlensäure stattfinden. Zu dem Zwecke benutzte ich eine über die Saugflasche mit Nutsche gestülpte Gasglocke, welche luftdicht schliefsend mit zwei Waschflaschen und einem Trockenturm in Verbindung stand. Die beiden ersteren waren mit konzentrierter Natronlauge bzw. konzentrierter Schwefelsäure, der letztere mit Natronkalk gefüllt. Wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumchlorides im absoluten Alkohol erfordert das Auswaschen des Magnesiumoxychlorides grofse Mengen Waschflüssigkeit. Bei meinen Versuchen brauchte ich durchschnittlich auf je 1 g Substanz 1500 ccm absoluten Alkohol. Um denselben wiederholt benutzen zu können, mufste er über gebranntem Kalk destilliert werden. Bei der Darstellung des Magnesiumoxychlorides nach der von Krause angegebenen Methode mufs durch geeignete Wahl der Mengen der Ausgangsmaterialien dafür Sorge getragen, werden, dafs kein überschüssiges Magnesiumoxyd die Substanz verun reinigt, wie unten näher ausgeführt werden soll.

[1]) G. André sagt a. a. O.: Der Körper würde leicht von Wasser und Alkohol zerstört; doch zersetzt ersteres denselben, wie ich mich überzeugte, viel leichter als letzterer.

3. Darstellung nach Andrés Methode.

G. André hat eine Methode angegeben[1]), nach welcher man kristallisiertes Magnesiumoxychlorid erhält. Er erhitzt in einem Kolben 500 g Wasser mit 400 g krystallisiertem Magnesiumchlorid, bringt in die kochende Lösung 20 g gebrannte Magnesia, filtriert ab und läfst das Filtrat stehen. Den während 24 Stunden ausfallenden Niederschlag unterwirft er nach dem Trocknen auf Papier der Analyse.

Ich verfuhr auf dieselbe Weise. Zu 900 g Magnesiumchloridlösung vom spez. Gew. 1,2 brachte ich bei Siedehitze 20 g chemisch reiner Magnesia, filtrierte ab und liefs das Filtrat stehen. Innerhalb 24 Stunden begann sich aus der Flüssigkeit ein weifser, an der Glaswand haftender Niederschlag auszuscheiden. Ich filtrierte denselben in kohlensäurefreier Atmosphäre auf der Nutsche ab und wusch ihn im Gegensatz zu André mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat aus. Das Präparat wurde dann im kohlensäurefreien Luftstrom über H_2SO_4 getrocknet und hierauf im Trockenschrank bei 110° von den letzten Spuren anhaftender Feuchtigkeit befreit. Das Trocknen über Schwefelsäure ist notwendig, weil bei direktem Trocknen im Trockenschrank der zersetzende Einflufs der atmosphärischen Kohlensäure zur Geltung kommt, während der über H_2SO_4 getrocknete Körper von CO_2 nicht angegriffen wird. Steht ein Trockenschrank mit CO_2-freier Luft zur Verfügung, so kann das Trocknen sofort in diesem geschehen. Die Substanz stellt so behandelt eine rein weifse lockere Masse dar, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Gewirre feinster Kristallnädelchen besteht. Die Ausbeute betrug bei meiner zweimaligen Darstellung 1,35 bzw. 1,90 g. Bei der Analyse lieferte die Substanz folgende Zahlen.

Analysen.

I.

Magnesiumbestimmung.

a)		b)	
0,2830 g	Substanz	0,3722 g	Substanz
0,3689 g	$Mg_2P_2O_7$	0,4845 g	$Mg_2P_2O_7$
0,1337 g	MgO	0,1756 g	MgO
47,25%	MgO	47,18%	MgO

[1]) Comptes rendus 94, 144 (1882). Ann. de phys. et chim. 6. 3, 79 (1884.)

Chlorbestimmung.

0,2285 g Substanz	0,3234 g Substanz
0,1889 g AgCl	0,2664 g AgCl
0,0467 g Cl	0,0658 g Cl
20,44 % Cl	20,37 % Cl

II.

Magnesiumbestimmung.

a)	b)
0,5140 g Substanz	0,4170 g Substanz
0,6694 g $Mg_2P_2O_7$	0,5428 g $Mg_2P_2O_7$
0,2426 g MgO	0,1967 g MgO
47,21 % MgO	47,18 %

Chlorbestimmung.

0,3420 g Substanz	0,2340 g Substanz
0,2821 g AgCl	0,1933 g AgCl
0,0697 g Cl	0,0478 g Cl
20,39 % Cl	20,43 % Cl

Zusammenstellung der Analysenresultate.

I.	47,25 MgO	20,44 Cl
	47,18 »	20,37 »
II.	47,21 »	20,39 »
	47,18 »	20,43 »
Mittel . . .	47,21 »	20,41 »

André fand für die auf Papier getrocknete Substanz folgende Analysenzahlen

	I.	II.	
Cl . . .	17,16	16,83	
Mg . . .	11,31		11,29 = 18,70 MgO.
	11,31		
	11,23		

Ein Vergleich dieses Befundes mit meinen Werten läfst sogleich den grofsen Unterschied auffallen. Derselbe erklärt sich aber leicht aus der verschiedenen Behandlungsart der Analysensubstanz. André hatte zur Analyse eine Substanz verwendet, die durch anhaftendes Magnesiumchlorid verunreinigt war, denn das Trocknen auf Filtrierpapier reicht, wie ich mich durch

entsprechende Versuche überzeugte, nicht hin, die anhaftende Mutterlauge ganz zu entfernen. Bei der äufserst feinen Verteilung der Substanz bietet diese der Adhäsion von Mutterlauge eine grofse Oberfläche dar, die nur durch sorgfältiges Auswaschen davon befreit werden kann. Es war also bei André keine reine Substanz analysiert worden; vermutlich enthielt dieselbe auch noch hygroskopisches Wasser, da sich keine Angabe über die Trocknungstemperatur findet.

4. Darstellung nach Davis.

Um den gleichen Körper, wie ihn Davis[1]) analysiert hat, zu erhalten, stellte ich denselben nach folgender Methode dar. 200 g Magnesiumchloridlösung vom spez. Gew. 1,2995 wurden mit 70 g Ammoniumchloridlösung vom spez. Gew. 1,028 (= 10 proz.) und 30 g Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,995 (= 1,14 proz.) versetzt in einem Becherglase sechs Wochen lang stehen gelassen. Es setzte sich an den Wänden und am Boden des Gefäfses ein weifser, schwammiger, zusammenhängender Niederschlag ab, der aus feinen, zum Teil sternförmig angeordneten Kristallnädelchen bestand. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen auf der Nutsche mit absolutem Alkohol bei vollkommener Absperrung der atmosphärischen Kohlensäure wurde die Substanz zuerst im CO_2-freien Luftstrom über H_2SO_4 und hierauf im Trockenschrank bei 110° getrocknet, genau wie das bei dem Präparat oben geschehen. Die Ausbeute betrug 1,9 bzw. 2,3 g. Die auf diese Art zweimal dargestellte Substanz zeigte bei der Analyse folgende Werte.

Analysen.

I.

Magnesiumbestimmung.

a)	b)
0,2023 g Substanz	0,2942 g Substanz
0,2636 g $Mg_2P_2O_7$	0,3828 g $Mg_2P_2O_7$
0,0956 g MgO	0,1387 g MgO
47,23% MgO	47,16% MgO

[1]) Chem. News 25, 258.

Chlorbestimmung.

0,2682 g Substanz	0,3218 g Substanz
0,2216 g $Mg_2P_2O_7$	0,2652 g AgCl
0,0548 g Cl	0,0656 g Cl
20,43% Cl	20,38% Cl.

II.

Magnesiumbestimmung.

a)	b)
0,6640 g Substanz	0,5646 g Substanz
0,8643 g $Mg_2P_2O_7$	0,7355 g $Mg_2P_2O_7$
0,3132 g MgO	0,2666 g MgO
47,18% MgO	47,22% MgO

Chlorbestimmung.

0,5270 g Substanz	0,4074 g Substanz
0,4347 g AgCl	0,3364 g AgCl
0,1074 g Cl	0,0832 g Cl
20,40% Cl	20,42% Cl

Zusammenstellung der Analysenresultate.

I.	47,23 MgO	20,43 Cl
	47,16 »	20,38 »
II.	47,18 »	20,40 »
	47,22 »	20,42 »
Mittel . . .	47,20 »	20,41 »

Davis fand für die mit wenig Wasser ausgewaschene Substanz als Mittel von drei Analysen — die einzelnen Analysenergebnisse führt er nicht an — folgende Werte:

MgO	45,41
Cl	12,97

Diese Zahlen differieren wieder stark von den meinigen; namentlich ist der Unterschied in den Befunden für das Chlor grofs. Bedenkt man aber, dafs Davis sein Präparat mit Wasser auswusch und dafs bei ihm von Ausschlufs der atmosphärischen Kohlenräure beim Auswaschen keine Rede ist, so kann man sich über die Differenz in den Befunden nicht wundern. Davis hat ein schon zersetztes Präparat der Analyse unterworfen, während meine Substanz, wie die mikroskopische Untersuchung

zeigte und die angewendete Auswaschmethode erwarten liefs, aus vollkommen reinen Kriställchen bestand. Auch bei Davis findet sich über die Trocknungstemperatur keine Angabe.

5. Darstellung nach Krause.

In seiner Abhandlung über Magnesiumoxychlorid[1]) gibt O. Krause folgende Methode an zur Reindarstellung des kristallisierten Magnesiumoxychlorides. »30 g frisch geglühte Magnesia wird in 1500 g Magnesiumchloridlösung gebracht und mit diesem Gemisch ein Kolben fast angefüllt, der gut verkorkt wird. Man erwärmt denselben nun im Wasserbade und schüttelt öfters um. Hat man den Versuch morgens eingeleitet, so ist die Bildung der Verbindung bis gegen Abend soweit fortgeschritten, dafs, wenn man dann den Kolben erkalten läfst, über Nacht nicht so viel des Oxychlorides neu entsteht, um eine dichte Masse am Boden zu bilden. Man setzt nun die Operation so lange fort, bis unter dem Mikroskop nur nadelförmige Kristalle beobachtet werden können, dann sammelt man den Niederschlag auf einem Filtrum und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat durch $AgNO_3$ nur noch opalisierend wird. Der nur schwach gepreſste Niederschlag wird über Natronhydrat getrocknet.« Es fehlt hier eine Angabe der Konzentration der Magnesiumchloridlösung. Nimmt man dieselbe aber zu 77% an — wahrscheinlich hat Krause eine noch schwächere Lösung angewendet, da Sorel und Bender eine solche von 20—30° Baumé benutzten — so ist das ein Verhältnis von Magnesia zu Magnesiumchlorid wie 1 : 7,64. Bei meinen Versuchen, die reine, kristallisierte Substanz auf die oben beschriebene Art darzustellen, fand ich durch mikroskopische Untersuchung und quantitative Analyse des entstandenen Produktes, dafs bei den angegebenen Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien kein chemisch reiner Körper entsteht. Die mikroskopische Untersuchung zeigte nämlich, dafs das Präparat aus einem Gemenge amorpher Klümpchen und feiner Kristallnädelchen bestand, während die Analyse zu folgenden nicht übereinstimmenden Zahlen führte:

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 165, 38.

Analyse . . .	1	2	3	4
MgO	58,27	49,57	50,69	52,61
Cl	8,91	12,46	11,10	8,60

Dieses Ergebnis erklärt sich leicht aus der Methode der Darstellung selbst. Da die Reaktion zwischen der Magnesia und dem Magnesiumchlorid, wie meine im folgenden beschriebenen Versuche ergeben haben, nur bei einem Überschufs des letzteren im Verhältnis Oxyd : Clorid = 1 : 100 quantitativ verläuft, so war in dem analysierten Präparat, wie auch die amorphen Klümpchen unter dem Mikroskop anzeigten, noch chloridfreie Magnesia vorhanden. Während nun die überschüssige Chloridlösung durch den absoluten Alkohol beim Auswaschen entfernt wird, bleibt mit dem Oxychlorid auch das Oxyd zurück und bedingt die hohen Magnesiawerte bei der Analyse. Durch geeignete Abänderung des Verhältnisses der Ausgangsmaterialien gelang es mir aber, auch nach dieser Methode den reinen Körper zu erhalten.

Zunächst schien es mir interessant zu untersuchen, welchen Einfluſs die Temperatur auf die Beschleunigung der Bildung der kristallisierten Verbindung hat. Krause hat zuerst die Beobachtung gemacht, daſs der Prozeſs der Kristallbildung bei erhöhter Temperatur beschleunigt wird. Er erwärmte daher bei seiner Synthese das Gemenge von Magnesia und Magnesiumchloridlösung auf dem Wasserbad. Meine Versuche haben folgendes ergeben. Bei gewöhnlicher Temperatur (18—20°) bilden sich die ersten Kristalle nach Verlauf von 30 Stunden. Der Prozeſs der Kristallbildung geht sehr langsam vor sich, erst nach wochenlangem Stehen der Gemengteile stellt sich ein Gleichgewicht her zwischen der neuen Verbindung und den Ausgangsmaterialien. Paſst man aber das Verhältnis der Magnesiamenge zur Menge des Chlorides bei der Darstellung richtig ab, so geht die Magnesia quantitativ in Magnesiumoxychlorid über. Das Produkt der Reaktion besteht dann aus reinem Magnesiumoxychlorid und der überschüssigen Magnesiumchloridlösung, die leicht durch absoluten Alkohol entfernt werden kann. Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Bildung der Kristallnädelchen wurde folgende Reihe von Versuchen angestellt.

Je 0,1 g chemisch reiner, frisch geglühter Magnesia und je 11,85 g Magnesiumchloridlösung vom spez. Gew. 1,2995 wurden in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade 5 Stunden lang bei den unten angegebenen Temperaturen erwärmt. Ein Ausschlufs der atmosphärischen Kohlensäure ist, wie meine Versuche ergaben, hierbei nicht nötig. Die Kristallnädelchen bilden sich und halten sich unbegrenzt lange in der Magnesiumchloridlösung an der Luft. Beim Auswaschen mufs aber jeder Zutritt der kohlensäurehaltigen Luft sorgfältig vermieden werden. Das feste Präparat wurde auf der Nutsche von der überschüssigen Magnesiumchloridlösung getrennt und mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat ausgewaschen. Im festen Präparate sowohl wie im Filtrat wurden Magnesium und Chlor quantitativ bestimmt. Die Chlorbestimmung wurde nach Mohrs Titriermethode mittels einer $\frac{n}{10}$ Ag NO_3-Lösung von Index 0,9813 ausgeführt. Zur Bestimmung sowohl des Magnesiums als auch des Chlors wurden jeweils aliquote Teile der Lösung verwendet (s. S. 23).

Temperatur	Abgekürzte Zahlen, auf die ganze Substanzmenge berechnet.							
	$Mg_2P_2O_7$	MgO	Cl	$Mg_2P_2O_7$	MgO	Cl	MgO	Cl
20°	0,15	0,06	0,02	4,18	1,51	2,63	1,57	2,66
25°	0,11	0,04	0,01	4,56	1,65	2,80	1,68	2,81
30°	0,29	0,11	0,05	4,23	1,55	2,79	1,66	2,84
40°	0,28	0,10	0,04	4,28	1,55	2,78	1,65	2,83
50°	0,32	0,12	0,06	4,32	1,57	2,78	1,68	2,84
70°	0,31	0,11	0,05	4,18	1,61	2,80	1,72	2,85
90°	0,32	0,12	0,06	4,26	1,54	2,64	1,66	2,70
100°	0,30	0,11	0,04	4,56	1,65	2,78	1,76	2,82

Es folgt aus diesen Versuchen:

1. Unterhalb 30° bilden sich während 30 Stunden noch keine Kristalle[1]), es findet aber, wie der Chlorgehalt der festen Substanz anzeigt, bereits eine Reaktion zwischen dem Oxyd und dem Chlorid statt.
2. Die in Reaktion getretenen Mengen der Ausgangsmaterialien sind unterhalb 30° geringer als oberhalb dieser

[1]) Durch Versuche stellte ich fest, dafs dies erst nach 30 Stunden bei Temperaturen unter 30° geschieht; oberhalb 30° nach 3 Stunden.

Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Magnesiumoxychloridkristallnädelchen.

Temperatur	Kristalle	Fester Körper				Filtrat				Summe	
		$Mg_2P_2O_7$ g	Mg O g	$\frac{n}{10}$ Ag NO_3 ccm	Cl g	$Mg_2P_2O_7$ g	Mg O g	$\frac{n}{10}$ Ag NO_3 ccm	Cl g	Mg O g	Cl g
		$^1/_4$ [1])	$^1/_{20}$	$^1/_{20}$		$^1/_{20}$					
20°	Keine	0,0380	0,0551	0,67	0 0233	0,2090	1,514	3,79	2,633	1,5691	2,6563
25°	»	0,0263	0,0381	0,306	0,0106	0,2280	1,6528	4,02	2,800	1,6834	2,8106
30°	vorhanden	0,0725	0,1051	0,144	0,0533	0,2115	1,546	4,01	2,793	1,6511	2,8036
40°	»	0,0695	0,1010	1,27	0,0442	0,2140	1,5512	4,00	2,782	1,6522	2,8264
50°	»	0,0800	0,1160	$^1/_2$ 8,52	0,0593	0,2160	1,5658	3,99	2,776	1,6818	2,8353
70°	»	0,0785	0,1138	$^1/_{20}$ 1,45	0,0504	0,2220	1,6092	4,03	2,80	1,7230	2,8504
90°	»	0,0810	0,1175	$^1/_2$ 8,25	0,0593	0,2130	1,5440	3,80	2,644	1,6615	2,7014
100°	»	0,0753	0,1091	$^1/_2$ 1,075	0,0372	0,2282	1,6542	4,00	2,782	1,7633	2,8192

[1]) Teil der zur Bestimmung verwandten Lösung.

Temperatur. Innerhalb des Temperaturintervalls von 30—100° sind dieselben konstant.

Eine andere Versuchsreihe sollte das zur Reindarstellung des kristallisierten Magnesiumoxychlorides günstigste Mengenverhältnis der Ausgangsmaterialien ermitteln. Nach Anstellung zweier Versuche war dies aber schon gelungen. Ich ging mit der angewendeten Magnesiamenge auf die Hälfte der bei dem vorigen Versuche verwendeten Gewichtsmenge herab und fand, dafs nur noch ganz geringe Mengen amorpher Teilchen in dem Präparate mikroskopisch gefunden werden konnten.

Nachdem ich aber noch 0,01 g weniger anwendete, bestand das Reaktionsprodukt, unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter kristallisierten Nädelchen und zeigte bei der Analyse[1]) eine einheitliche Zusammensetzung, vorausgesetzt, dafs die Substanz mit absolutem Alkohol ausgewaschen und in CO_2-freier Atmosphäre über Schwefelsäure und hierauf im Trockenschrank bei 110° getrocknet wurde.

Ermittlung des geeignetsten Verhältnisses der Ausgangsmaterialien bei der Darstellung des kristallisierten Magnesiumoxychlorides.

	Ausgangsmaterial		Fester Körper				Filtrat				Summe	
	MgO	$MgCl_2$ 1 s g sp. G. 1,2995	$Mg_2P_2O_7$	MgO	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm	Cl	$Mg_2P_2O_7$	MgO	$\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ ccm	Cl	MgO	Cl
Kristalle und amorphe Subst.	0,05	11,85	$^1/_4$ 0,0348	0,0504	0,61	0,0212	0,2289	1,6590	4,01	2,79	1,7094	2,8112
Kristalle . .	0,04	11,85	$^1/_4$ 0,0193	0,0279	0,32	0,0110	0,2228	1,6146	4,08	2,84	1,6425	2,8490

Hieraus ergibt sich, weshalb bei Innehaltung der Mengenverhältnisse, wie sie Krause angibt, keine chemisch reine Verbindung entsteht. Dort kommen, wie oben bemerkt, im günstigsten Falle — bei Annahme einer sehr hohen Konzentration der verwendeten Magnesiumchloridlösung — auf je 1 gr Magnesia

[1]) Siehe S. 25.

18 g Magnesiumchlorid, während zur quantitativen Bildung der kristallisierten Verbindung ein Verhältnis von 1 : 100[1]) erforderlich ist. Es mufs also in dem nach Krauses Vorschrift hergestellten Präparat noch unveränderte Magnesia vorhanden gewesen sein, wie meine Untersuchungen auch nachgewiesen haben.

Die Analysen der nach dieser modifizierten Krauseschen Methode gewonnenen Substanz zeigten vollkommene Übereinstimmung mit den Analysen der nach Andrés und Davis Methode dargestellten Produkte, sobald ich die gleiche Auswasch- und Trocknungsweise anwendete. Zur Darstellung einer gröfseren Menge Analysensubstanz wurden 900 ccm Magnesiumchloridlösung vom spez. Gew. 1,2995 mit 4 g Magnesia in Kolben bei 70° fünf Stunden lang erhitzt und das gewonnene Produkt wie bei der Darstellung nach den zwei anderen Methoden behandelt. Die Ausbeute betrug 1,7 bzw. 2,1 g bei der zweimaligen Darstellung.

Analysen.

I.

Magnesiumbestimmung.

a)		b)	
0,5240 g	Substanz	0,3892 g	Substanz
0,6830 g	$Mg_2P_2O_7$	0,5065 g	$Mg_2P_2O_7$
0,2475 g	MgO	0,1835 g	MgO
47,24%	MgO	47,17%	MgO.

Chlorbestimmung.

0,3824 g	Substanz	0,4036 g	Substanz
0,3150 g	AgCl	0,3333 g	AgCl
0,0779 g	Cl	0,0825 g	Cl
20,37%	Cl	20,42%	Cl

II.

Magnesiumbestimmung.

0,3935 g	Substanz	0,1885 g	Substanz
0,5123 g	$Mg_2P_2O_7$	0,2457 g	$Mg_2P_2O_7$
0,1856 g	MgO	0,0890 g	MgO
47,19%	MgO	47,25%	MgO

[1]) Siehe S. 28.

Chlorbestimmung.

0,3964 g Substanz	0,4295 g Substanz
0,3272 g AgCl	0,3540 g AgCl
0,0809 g Cl	0,0876 g Cl
20,41 % Cl	20,38 % Cl

Zusammenstellung der Analysenresultate.

I.	47,24 MgO	20,37 Cl
	47,17 »	20,42 »
II.	47,19 »	20,41 »
	47,25 »	20,38 »
Mittel . . .	47,21 »	20,40 »

Zum Vergleich seien hier Krauses Zahlen angeführt.

MgO	58,74	58,81
Cl	9,62	9,67

Der hohe Magnesia- und niedrige Chlorgehalt erklärt sich aus den obigen Ausführungen.

6. Zusammenfassung.

Die Analysen der nach Andrés, Davis' und Krauses Methoden dargestellten, einer einheitlichen Auswasch- und Trocknungsart unterworfenen Substanz ergaben im Mittel folgende Zahlen:

	MgO	Cl
André	47,21	20,41
Davis	47,20	20,41
Krause	47,21	20,40

Aus denselben berechnet sich das Mittel:

MgO	47,21
Cl	20,41

Dem Körper kommt also folgende Zusammensetzung zu:

$MgCl_2$	27,42
MgO	35,59
H_2O	36,99.

Dies entspricht der Formel

$$MgCl_2 \cdot 3\,MgO \cdot 7\,H_2O,$$

denn

$$\frac{27{,}42}{MgCl_2} : \frac{35{,}59}{MgO} : \frac{36{,}99}{H_2O} = 1 : 3{,}063 : 7{,}133 = 1 : 3 : 7.$$

		gefunden	berechnet
$MgCl_2$ . . .	95,27	27,42	27,81
3 MgO . . .	121,08	35,59	35,35
7 H_2O . . .	126,11	36,99	36,82
	342,46	100,00	99,98

Es entsteht also nach allen drei verschiedenen Darstellungsmethoden ein und dasselbe kristallisierte Magnesiumoxychloridhydrat von obiger Formel. Dasselbe stellt einen in farblosen mikroskopischen Nadeln kristallisierenden Körper dar. Sein spezifisches Gewicht wurde in absolutem Alhohol bei 18° zu 1,7786 bestimmt. Durch Wasser und 96proz. Alkohol wird es zersetzt; Äther, Glyzerin, Ammoniak und Pyridin sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper bei 400°, die Kristallform verschwindet und es bleibt ein amorphes weifses Pulver zurück, das keine Chlorreaktion mehr gibt und folgende Zusammensetzung bei der Analyse zeigt:

MgO	98,48
H_2O	1,52.

II. Nachweis des Magnesiumoxychlorides im Sorelzement.

Schon Sorel bezeichnet seinen Zement als »auf dem Prinzipe des hydratischen Magnesiumoxychlorides beruhend«[1]). Eine Begründung seiner Annahme bringt er aber nicht. Dies hat erst C. Bender getan[2]). In seiner Arbeit über Hydrate des Magnesia-

[1]) Comptes rendus 65, 102: «Un nouveau ciment qui est fondé sur le principe du ciment à l'oxychlorure de magnésium basique et hydraté«. C. O. Weber irrt sich, wenn er meint, Sorel spräche hier von einem Magnesiumoxychlorid ohne Wassergehalt. — Journ. of soc. of chem. Ind. 1891, 111; Tonind.-Ztg. 1891, 19, 341.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 341; Berichte 3, 1870, 932; Jahresbericht d. Ch. 1871, 283, 1870, 314, 1872, 283; Wagners Jahresber. d. chem. Technol. 1870, 357; Zeitschr. f. Chemie 1870, 644; Chem. Zentralblatt 1870, 822.

oxychlorides glaubt derselbe das Vorhandensein einer chemischen Verbindung der Magnesia mit Magnesiumchlorid und Wasser im Zement nachgewiesen zu haben; doch hat schon Krause[1]) auf die Fehler aufmerksam gemacht, welche bei der Berechnung der Zusammensetzung dieser Verbindung untergelaufen sind. Aufserdem dafs Bender seine Formel auf der falschen Grundlage berechnet, im Zement sei die vorhandene Kohlensäure als neutrale kohlensaure Magnesia in Rechnung zu bringen, betrachtet er den gesamten Chlorgehalt als an der Verbindung beteiligt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Ich überzeugte mich nämlich durch angestellte Versuche, dafs mittels absoluten Alkohols dem Zement leicht Chlorid entzogen werden kann, als Beweis dafür, dafs in demselben freies Magnesiumoxychlorid vorhanden ist. Deshalb haben auch seine Versuche betreffs des Verhaltens beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Wasser für die Erkenntnis der Eigenschaften des Magnesiumoxychlorides keinen Wert, weil sich dieselben zugleich auf das freie Magnesiumchlorid mitbeziehen. Krause hat, wie oben auseinandergesetzt, kristallisiertes Magnesiumoxychloridhydrat dargestellt, aber unter Bedingungen, wie sie beim Erhärten des Zementes nicht vorhanden sind. Er nimmt aber trotzdem an, dieselben Kriställchen seien in der erhärteten Zementmasse vorhanden. Er sagt a. a. O.: »Es folgt also, dafs die hydraulische Masse, die entsteht, wenn gebrannte Magnesia und Magnesiumchloridlösung angeteigt wird, wenn dabei der Luft Zutritt gestattet wird, aus einem Gemisch von basischer kohlensaurer Magnesia mit dem aus $MgCl_2 \cdot 10\,MgO \cdot 18\,H_2O$ zusammengesetzten basischen Magnesiumchlorid besteht, welche durch die nadelförmigen Kristalle der letzteren Verbindung zu einer porösen, aber dichten Masse verwachsen ist, und welche, solange sie nicht durch Wasser ausgelaugt wird, noch mit einer Lösung von Magnesiumchlorid durchzogen ist.« Diese Vermutung Krauses, dafs in der erhärteten Masse des Sorelzementes Kristallnädel-

[1]) Annal. d. Ch. u. Pharm. 165, 38.

[2]) 11,85 g $MgCl_2$-Lösung vom spez. Gew. 1,2995 (= 35,57 % $MgCl_2$)

$100 : 35{,}57 = 11{,}85 : x;\ x = 4{,}215$

$0{,}04 : 4 = 1 : x_1;\ x_1 = 100.$

chen von Magnesiumoxychloridhydrat vorhanden seien, haben meine Untersuchungen als richtig erwiesen. Dünnschliffe von verschiedenen Magnesiazementproben zeigten zwischen der als Grundmasse vorherrschenden amorphen Substanz die charakteristischen feinen Nädelchen des Magnesiumoxychloridhydrates Allerdings treten dieselben nur in äufserst geringer Menge auf, bedingen also kaum, wie Krause annahm, die Festigkeit des Zementes. Dagegen spricht auch der Umstand, dafs sich dieselben, wie oben gezeigt worden ist, erst nach Verlauf von 30 Stunden bilden, während das Abbinden des Zementes, wie meine Versuche ergaben, schon nach 11 bis 12 Stunden erfolgt. Die geringe Menge der vorhandenen Kristalle erklärt sich einesteils aus dem der Bildung derselben ungünstigen Mengenverhältnisse von Magnesia zu Magnesiumchlorid und damit zusammenhängend aus dem zerstörenden Einflufs der atmosphärischen Kohlensäure andernteils. Denn wie meine Untersuchungen gezeigt haben, bildet sich das kristallisierte Magnesiumoxychloridhydrat nur bei Vorhandensein eines grofsen Überschusses von Magnesiumchlorid. Bei der Herstellung des Zementes ist aber das Oxyd dem Chlorid gegenüber in einem der Bildung des kristallisierten Oxysalzes ungünstigen Mengenverhältnis vorhanden, so dafs sich dieses nur in geringer Menge bildet.